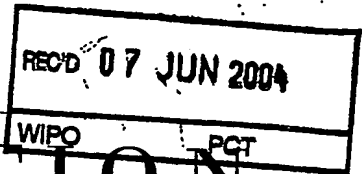


11 05. 2004



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 AVR. 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 540 @W/ 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>14 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304618</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>14 AVR. 2003</b>		<b>5 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  ATOFINA Département Propriété Industrielle Monsieur Tarek SARRAF 4 - 8, cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> AM 1944 - TS/fo			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  BILLES CREUSES DE POLYETHYLENE.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA Research	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Zone Industrielle C	
	Code postal et ville	17181 SENEFFE (FELUY)	
	Pays	BELGIQUE	
Nationalité		BELGE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>14 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304618</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		<b>7 INVENTEUR (S)</b>	
Nom <b>SARRAF</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Prénom <b>Tarek</b>		<input type="checkbox"/> Oui	
Cabinet ou Société <b>ATOFINA</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue <b>4 - 8, cours Michelet LA DEFENSE 10</b>		
	Code postal et ville <b>92 10 19 11 PARIS LA DEFENSE</b>		
	Pays <b>FRANCE</b>		
N° de téléphone (facultatif) <b>01 49 00 81 87</b>			
N° de télécopie (facultatif) <b>01 49 00 80 87</b>			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
		<input type="checkbox"/> Oui	
		<input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)	
		<input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>  Tarek SARRAF		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  M. MARTIN	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...



REMISE DES PIÈCES DATE <b>14 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304618</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> AM 1944 - TS/fo			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR (Cocher l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE    	
Domicile ou siège	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75101 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR (Cocher l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> M. MARTIN	

## BILLES CREUSES DE POLYETHYLENE

5 Cette invention concerne l'obtention de billes creuses de polyéthylène et leur méthode de préparation. Elle concerne aussi le composé catalytique utilisé pour cette préparation.

Les systèmes catalytiques à base de fer ont été décrits dans la littérature pour la polymérisation et oligomérisation d'oléfines.

Par exemple Britovsek et coll. (G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberlay, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White and D.J. Williams, Chem. Comm. , 1998, 849.) décrivent de nouveaux catalyseurs de polymérisation d'oléfines à base de fer et de cobalt actifs pour la polymérisation d'oléfines et plus particulièrement pour l'éthylène.

Small, Brookhart et Bennett (B.L. Small, M. Brookhart et A.M.A Bennett, J. Am. Chem. Soc., 1998, 7143.) décrivent des catalyseurs à base de fer et de cobalt très actifs pour la polymérisation de l'éthylène.

Small et Brookhart (B.L. Small et M. Brookhart, Macromolecules, 1999, 2120.) décrivent une nouvelle génération de catalyseur à base de fer pour la polymérisation du propylène.

20 D'autres groupes de recherche comme par exemple Roscoe et Coll. (S.B. Roscoe, J.M. Fréchet, J.F. Walzer et A.J. Dias, Science, 1998, vol. 280, 270.) ont produit des sphères de polyoléfines à partir de métallocènes supportés sur des supports polystyrène.

Liu et Jin (C. Liu et G. Jin, New J. Chem. 2002, 1485.) démontrent une méthode pour immobiliser le catalyseur à base de fer sur les chaînes de polystyrène.

Aucun de ces documents sur des travaux antérieurs n'a visé le problème de préparer des billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

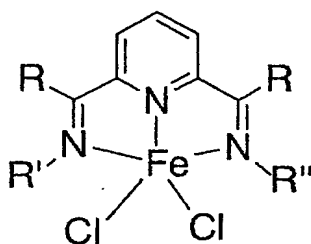
30 La présente invention décrit une méthode pour préparer des billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

L'invention décrite ici concerne aussi un composé catalytique supporté à base de fer très actif dans la préparation de billes creuses de polyéthylène.

La présente invention concerne, en outre, une méthode de préparation de composé catalytique supporté à base de fer.

En conséquence, l'invention décrite ici concerne une méthode de préparation de billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille  
5 contrôlées qui comprend les étapes de :

- a) préparation d'un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où le catalyseur est imprégné sur le support et est un complexe à base de fer de formule générale I



(I)

10

15

20

où les R sont identiques et sont des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles non-substitués ou substitués par des groupements possédants de 1 à 20 atomes de carbone;

- b) activation du support avec l'agent activateur approprié;  
c) alimentation en éthylène;  
d) contrôle des conditions de polymérisation;

e) extraction des billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

Les substituants R sont identiques et sont préférentiellement des groupements alkyles de 1 à 4 atomes de carbone et plus préférentiellement, ce sont des groupements méthyles.

25

R' et R'' sont identiques ou différents et sont sélectionnés parmi des groupements alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou sont des groupements aryles non-substitués ou substitués

possédant des groupements de 1 à 6 atomes de carbone. Préférentiellement, R' et R'' sont identiques et sont des phényles. Les substituants sur les phényles, si il y en a, possèdent soit un effet inductif donneur ou attracteur, soit un effet stérique.

5 Les substituants ayant un effet inductif attracteur ou donneur peuvent être sélectionnés parmi hydrogène ou un alkoxy, ou NO<sub>2</sub>, ou CN, ou CO<sub>2</sub>R, ou un alkyl ayant entre 1 et 20 atomes de carbone, ou un halogène ou CX<sub>3</sub> où X est un halogène, de préférence fluor, ou un deuxième cycle connecté aux positions 3 et 4, ou aux positions 4 et 5 ou aux positions 5 et 6.

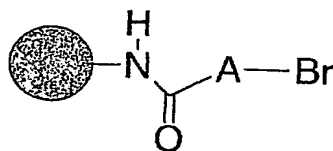
10 L'environnement stérique du complexe à base de fer est déterminé par les substituants en position 2 et 6 et optionnellement en position 3, 4 et 5 sur les phényles.

Pour les effets stériques, les substituants privilégiés sur les phényles, si il y en a, peuvent être sélectionnés parmi tert-butyl, isopropyl ou méthyl. Les substituants les plus privilégiés sont isopropyle en position 2 et 6 ou méthyle en position 2, 4, et 6.

15 L'invention décrite ici concerne un composé catalytique supporté, très actif dans la préparation de billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées, qui comprend un support préparé à partir de billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène et un complexe à base de fer qui est imprégné sur ce support.

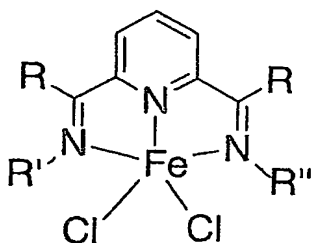
20 L'invention décrite ici concerne aussi une méthode pour préparer le composé catalytique qui comprend les étapes de:

a) préparation des billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de  
25 formule générale II;



(II)

- b) dissolution du complexe à base de fer de formule I dans le dichlorométhane;



(I)

5

- c) Imprégnation des billes de l'étape a) avec la solution de l'étape b);  
 d) évaporation du solvant;  
 e) récupération des billes sèches imprégnées de catalyseur.

Toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère inerte à température ambiante à environ 20°C et sous pression atmosphérique.

10

Les billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de départ ont une taille allant de 250 à 500  $\mu\text{m}$  de diamètre et sont préparées à partir de polystyrène réticulé où le degré de réticulation varie de 0,5 à 5 %. Le degrés de réticulation approprié doit être choisi : il doit être suffisamment élevé pour maintenir la structure mais suffisamment bas pour permettre une absorption des réactifs. Un degré de réticulation de 1 à 2 % est privilégié.

15

Un système catalytique est ensuite préparé en activant le catalyseur supporté avec l'agent d'activation approprié.

L'agent d'activation peut être choisi parmi les aluminoxanes ou alkyls aluminium.

20

Les alkyls aluminium pouvant être utilisés ont une formule  $\text{AlR}_x$ , où chaque R est identique ou différent et peut être choisi parmi les halogénures ou parmi les alkoxy ou alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone et x étant compris entre 1 et 3. Les alkyls aluminium particulièrement efficaces sont les chlorures de dialkylaluminium, le meilleur étant le chlorure de diéthylaluminium ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ).

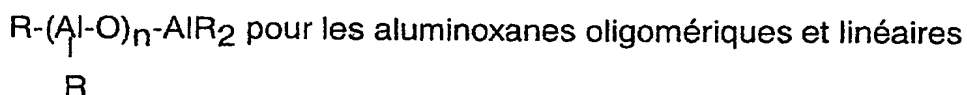
25



Les aluminoxanes sont utilisés pour activer le composé catalytique pendant la procédure de polymérisation, et tous les aluminoxanes décrits dans la littérature conviennent.

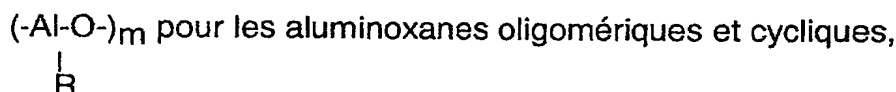
Les aluminoxanes préférentiels comprennent les alkyl aluminoxanes

5 oligomériques linéaires et/ou cycliques représentés par les formules :



et

10



où n est égal à 1-40, de préférence compris entre 10 et 20, m est égal à 3-40, de préférence 3-20 et R est un groupe alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, méthyl étant le meilleur.

Le méthylaluminoxane (MAO) est plus préférentielement employé.

Les billes creuses de polyéthylène ont un diamètre de 0,5 à 2 mm comme on peut le voir sur la Figure 1 représentant le billes de polystyrène de départ et les billes finales en polyéthylène. Les billes ont une distribution de taille étroite.

20 L'activité catalytique est dirigée par la nature des substituants R' et R'' attachés sur les groupements phényles.

### Liste des Figures

La Figure 1 représenté les billes de départ en polystyrène et les billes creuses finales en polyéthylènes

25 Les Figures 2 représentent une bille creuse de polyéthylène. La Figure 2a est une vue externe et la Figure 2b est une vue interne de la bille.

### Exemples

Tous les réactifs et produits de départ, achetés chez des fournisseurs commerciaux, sont utilisés après les purifications usuelles. Les solvants sont séchés et distillés avant utilisation comme suit :

- sur sodium et benzophénone pour le toluène et le tétrahydrofurane(THF),

- sur sodium pour le méthanol et
- sur pentoxide de phosphore pour le dichlorométhane (DCM).

Toutes les réactions ont été réalisées sur une rampe à vide sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk ou  
5 dans une boîte à gants Jacomex.

L'agitateur rotatif est un agitateur Labquake.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX 200 à 200 MHz (pour  $^1\text{H}$ ) et 50 MHz (pour  $^{13}\text{C}$ ).

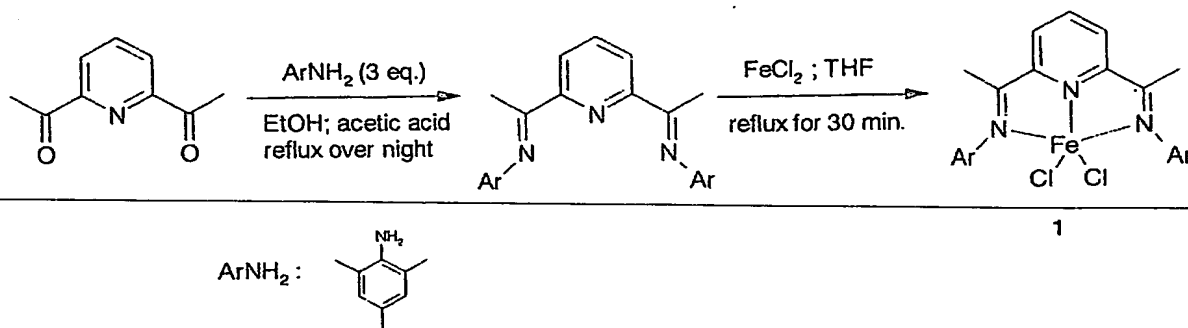
Les spectres infrarouge ATR (silicium) ont été enregistrés sur un  
10 domaine de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  sur un microscope IR Centaurus.

Les spectres de masse haute résolution sont obtenus sur un appareil Varian MAT 311 (mode ionisation électronique) au CRMPO ; Université de Rennes.

Les analyses élémentaires sont réalisées par le laboratoire du CNRS,  
15 Vernaison (France).

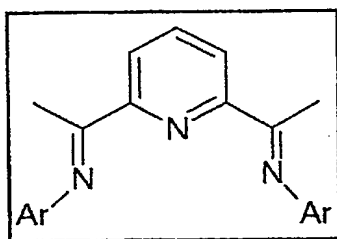
### **Synthèse du catalyseur**

La synthèse des bisimines à partir de la 2,6-diacetylpyridine est réalisée comme décrite dans la littérature par exemple Britovsek et coll. (G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni,  
20 S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Strömberg, A.J.P. White, D.J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 1999, 8728.). Pour réaliser le complexe du fer, la procédure décrite par Small et Brookhart (L. Small et M. Brookhart, Macromolecules, 1999, 2120.) est appliquée, c'est à dire le chlorure de fer (II) est ajouté à la bisimine dans le THF. La réaction est laissée sous agitation à  
25 reflux pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite redescendu à température ambiante. Le précipité de complexe de fer apparaît et le mélange est filtré. Le précipité est séché sous pression réduite.



5 A une solution à reflux sous argon de 163 mg (1 mmol) de 2,6-diacétylpyridine dans 3 mL d'éthanol absolu est ajouté 406 mg (3 mmol) de 2,4,6-triméthylaniline. Après l'addition de quelques gouttes d'acide acétique glacial, la solution est laissée à reflux pendant 20 heures à 90 °C.

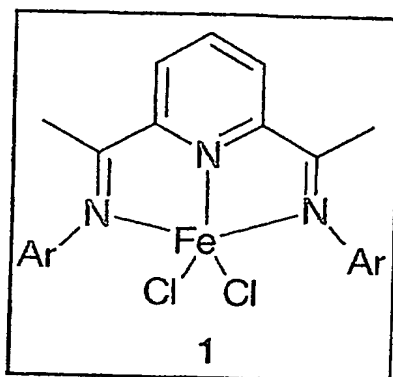
Après avoir retour à température ambiante, le produit précipite dans l'éthanol. Après filtration, le solide jaune est lavé avec de l'éthanol froid et séché sous pression réduite pour donner 0,164 g (42%) de bisimine.



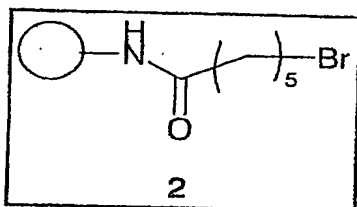
10

45,77 mg (0,23 mmol) de chlorure de fer(II) tétrahydraté est séché sous pression réduite à 120°C pendant 5 heures. Le chlorure de fer(II) est ajouté à la bisimine dans le THF. La réaction est laissée sous agitation à reflux pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. Le

15 complexe de fer apparaît sous forme d'un précipité, le mélange est filtré et séché sous pression réduite pour donner 0,104 g (87%) de complexe bleu 1.



Sous argon, 0,44 mL (0,3 mmol) de triéthylamine sont ajoutés lentement à 177 mg (0,2 mmol) de billes de polystyrène AM-NH<sub>2</sub> (Rapp polymère, 1,13 mmol/g, 250-315 µm) dans 3,6 mL de dichlorométhane (DCM) suivi par une addition lente de 0,36 mL (2,4 mmol) de chlorure de 6-bromohexanoyle. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante sur un agitateur rotatif avant d'être drainées. Les billes sont ensuite lavées deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol, deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol et séchées sous pression réduite pour donner 0,2 mmol de billes blanches **2**. Un test de Kaiser est réalisé afin de vérifier que la réaction est complète.

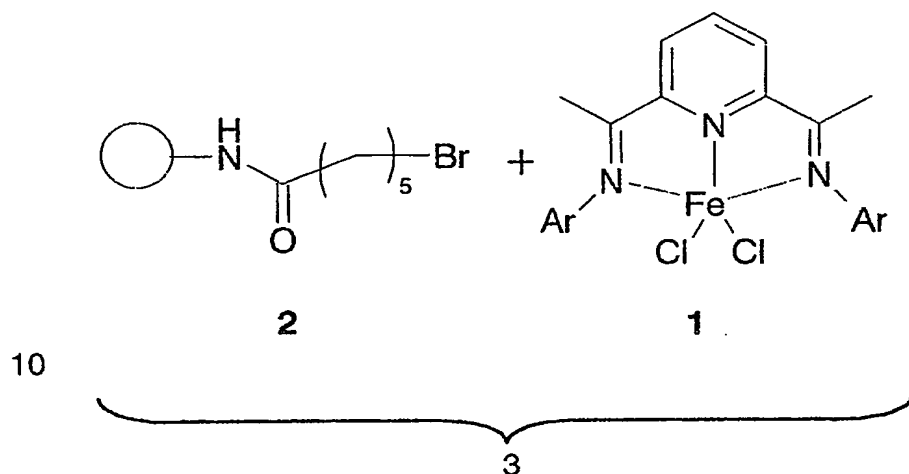


### Imprégnation des billes poreuses

La réaction qui suit est entièrement réalisée dans une boîte à gant. Une solution de complexe de fer (**1**) de  $8,9 \times 10^{-3}$  M dans le DCM est préparée en dissolvant 0,233 mg (0,0448 mmol) de complexe (**1**) dans 5 mL de DCM. Cette solution est ajoutée aux billes (**2**). Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante sur un agitateur rotatif. Elles sont ensuite drainées,

- Fe (ICP-AES) : 630 ppm (wt).

Charge total de fer sur les billes (3):  $1,128 \times 10^{-2}$  mmol Fe / g de billes.

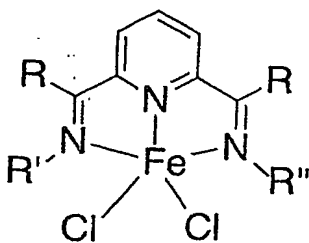


Sous argon, 55 mL de toluène suivi de 3,2 mL de MAO (30%wt dans le toluène) sont introduits dans réacteur en acier inoxydable de 200 mL. Le réacteur est mis sous flux d'argon pendant 5 minutes. 8,4 mg de billes sèches (3) ( $9,47 \times 10^{-8}$  mol Fe) sont rapidement injectées dans le réacteur avec l'aide de 2 mL de toluène ajouté 2 minutes avant. Le réacteur est mis de nouveau sous flux d'argon pendant 5 minutes. La température est régulée à 50°C, le réacteur est mis sous 20 bar de pression d'éthylène et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 3h. Quand le mélange réactionnel est revenu à température ambiante et sous argon, la solution est récupérée, les billes sont lavées avec de l'éthanol et séchées sous pression réduite pour donner 0,727 g de billes poreuses de polyéthylène. L'activité mesurée est de 7,67 Tonnes de polyéthylène produit par mole de fer.

## REVENDECATIONS

1. Billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées.
2. Une méthode pour préparer les billes creuses de polyéthylène de la revendication 1 qui comprend les étapes pour:

- a) préparer un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où le catalyseur est imprégné sur le support et est un complexe à base de fer de formule générale I



(I)

où les R sont identiques et sont des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles non-substitués ou substitués par des groupements possédants de 1 à 20 atomes de carbone;

- b) Activer le composé catalytique supporté avec l'agent d'activation approprié;
- c) Alimenter en éthylène;
- d) contrôler et maintenir les conditions de polymérisation;
- e) extraire les billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

## REVENDECATIONS

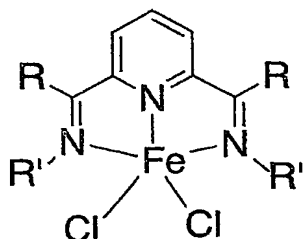
1. Billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées.

5

2. Une méthode pour préparer les billes creuses de polyéthylène de la revendication 1 qui comprend les étapes pour:

10

a) préparer un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où le catalyseur est imprégné sur le support et est un complexe à base de fer de formule générale I



(I)

15

où les R sont identiques et sont des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles non-substitués ou substitués par des groupements possédants de 1 à 20 atomes de carbone;

20

b) Activer le composé catalytique supporté avec l'agent d'activation approprié;

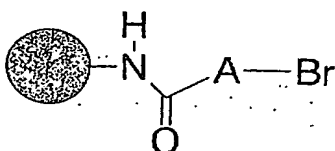
c) Alimenter en éthylène;

25

d) contrôler et maintenir les conditions de polymérisation;

e) extraire les billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

3. Un catalyseur supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène.
4. Le catalyseur supporté d'une des revendications de 1 à 3 où les R sont identiques et sont des groupements alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone.
5. Le catalyseur supporté d'une des précédentes revendications où R' et R'' sont identiques et sont des phényles substitués ou non-substitués.
6. Le catalyseur supporté de la revendication 5 où les substituants sur les phényles sont identiques et sont des isopropyles en position 2 et 6.
7. Le catalyseur supporté de la revendication 5 où les substituants sur les phényles sont identiques et sont des méthyles en position 2, 4 et 6.
8. Une méthode pour préparer le catalyseur supporté d'une des revendications 2 à 7 qui comprend les étapes de:
  - a) préparation des billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène II;

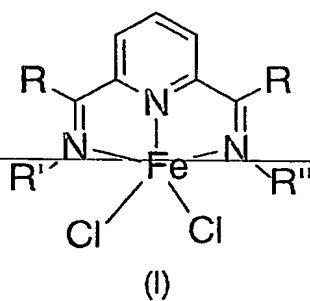


(II)

- b) dissolution du complexe à base de fer de formule I dans un solvant;



12



- c) Imprégnation des billes de l'étape a) avec la solution de l'étape b);
- d) évaporation du solvant;
- 5 e) récupération des billes sèches imprégnées de catalyseur.

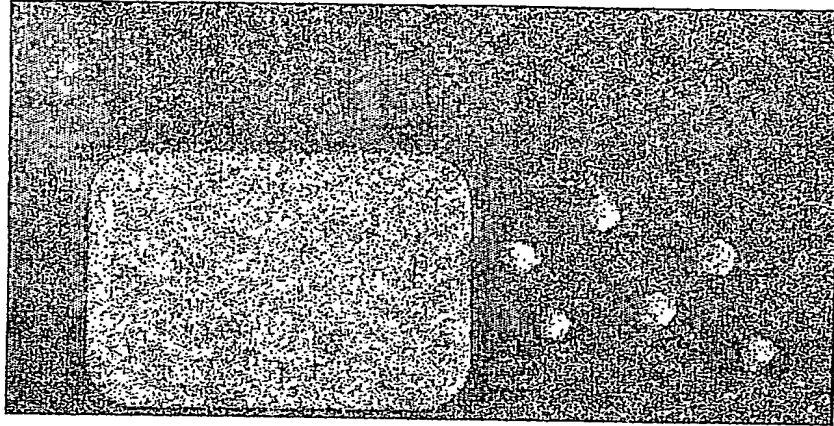


FIGURE 1

1/1

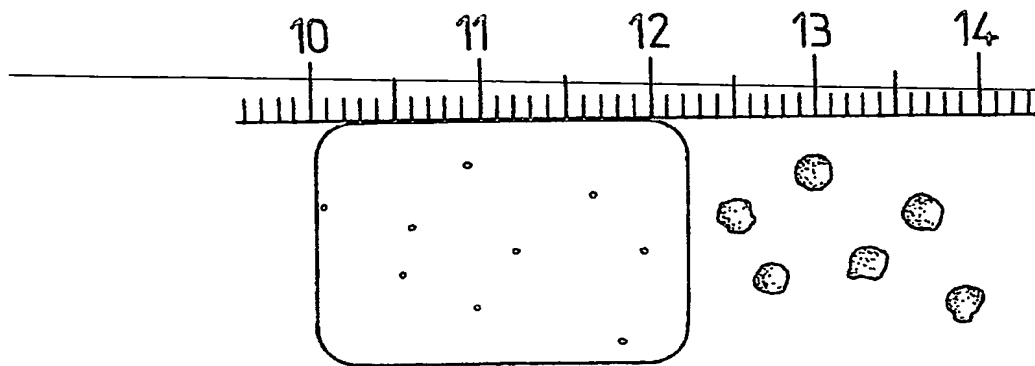


FIG.1

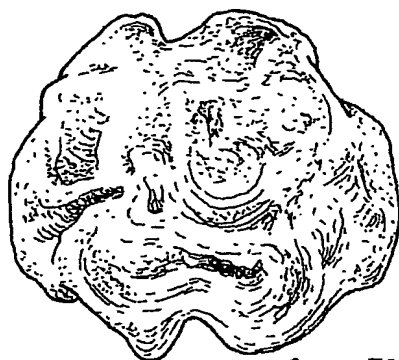


FIG.2a

Bi 1-PE 9KU 1mm F2 L01  
X30 22mm



FIG.2b

Bi 1-PE 9KU 1mm F1 L01  
X35 24mm



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1944 - TS/fo
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304618
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
BILLES CREUSES DE POLYETHYLENE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA Research		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LAVASTRE
	Prénoms	Olivier
Adresse	Rue	La Mazure
	Code postal et ville	31514901 GAHARD
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	GALLARD
	Prénoms	Laurent
Adresse	Rue	L'Isle 11, rue des Pêcheurs
	Code postal et ville	71911710 VILLIERS SUR CHIZE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris-la-Défense, le 27 mars 2003 Tarek SARRAF		

---

PCT/EP2004/050484

SPD



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**